

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 31 12 919 A1

⑮ Int. Cl. 3:
C 25 D 5/36
C 25 D 5/10
C 25 D 11/06
C 25 D 3/12
C 25 D 3/56

P 31 12 919.6
31. 3. 81
7. 10. 82

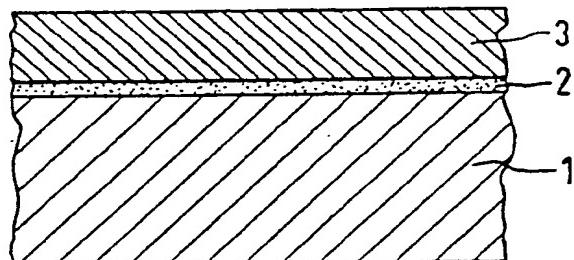
⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

⑯ Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑯ Erfinder:
Birkle, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8552 Höchstadt,
DE; Stöger, Klaus, 8500 Nürnberg, DE; Vries, Hans de, 8181
NG Heerde, DE

⑯ »Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe«

Bei metallischen Werkstoffen mit einem Galvano-Aluminium-Überzug besteht die Haftvermittlungs-Zwischenschicht aus Kobalt oder einer Kobaltlegierung; Verwendung für korrosionsfeste Oberflächen.
(31 12 919)



310001

3112919

-5-

VPA 81 P 8510 DE

Patentansprüche

- 1, Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe mit einer Haftvermittlungs-Zwischenschicht und einer darauf angebrachten Galvano-Aluminium-Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlungsschicht aus Kobalt oder Kobaltlegierungen besteht.
2. Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke des Haftvermittlers $\leq 1 \mu\text{m}$ beträgt.
3. Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittlungsschicht ein nickelhaltiges Kobalt verwendet ist.
4. Verfahren zur Herstellung von metallbeschichteten Eisenwerkstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Oberfläche eines Eisenwerkstoffes eine Haftvermittlungsschicht aus Kobalt oder einer Kobaltlegierung aufgetragen wird, auf welcher nachfolgend Galvano-Aluminium abgeschieden ist.

31.03.81

3112919

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 81 P 8510 DE

5 Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe

Die Erfindung betrifft metallbeschichtete Eisenwerkstoffe mit einer Haftvermittlungsschicht und einer darauf angebrachten Galvano-Aluminium-Schicht.

10 Zahlreiche Metalle können nach entsprechenden wässrigen Vorbehandlungen und Entwässerung auf galvanischem Wege direkt mit Galvano-Aluminium haftfest beschichtet werden. Auf Eisenwerkstoffen kann nach diesem Verfahren
15 keine haftfeste Beschichtung mit Galvano-Aluminium erreicht werden. Deshalb wurde bisher - wie in der wässrigen Galvanik auch oft praktiziert - Kupfer verwendet, welches in einer Schichtdicke $\leq 1 \mu\text{m}$ ausreicht, um für das Galvano-Aluminium ein metallischer Haftgrund
20 zu sein. Die Haftvermittlungsschicht ist dabei keineswegs porenfrei. Der große Nachteil dieses Metalls besteht jedoch darin, daß es weder die Korrosion hemmt noch korrosionsneutral ist, sondern im Gegenteil die Korrosion in beträchtlichem Ausmaß fördert. Auch die
25 in der DE-OS 27 32 087 angegebenen Zwischenschichten weisen zum Teil noch Nachteile auf. Eine aus der DE-PS 21 66 843 bekannte Vorbehandlung, die sogenannte aprotische Vorbehandlung, weist den oben angeführten Nachteil nicht auf, doch sind auf diesem Wege keine
30 besonders haftfesten Galvano-Aluminium-Überzüge zu erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist eine in Verbindung mit Galvano-Aluminium korrosionshemmende Haftvermittlungsschicht auf Eisenwerkstoffen.

31.03.91

3112919

- 3 -

- 2 -

VPA 81 P 8510 DE

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Haftvermittlungsschicht aus Kobalt oder einer Kobaltlegierung gelöst. Es war überraschend, daß dieses Metall bzw. die Metallegierungen für sich keinen Korrosionsschutz aufzuweisen brauchen. So verhindert z.B. Kobalt selbst in einer Schichtdicke von 25 μm nicht das Rosten von Eisen. Erst in Kombination mit Galvano-Aluminium verstärken das obengenannte Metall und die Metallegierungen in erheblichem Ausmaß die Korrosionsschutzwirkung und zwar mehr als Galvano-Aluminium allein direkt abgeschieden auf Eisenwerkstoffen. Gleichzeitig ist auch eine Zunahme der kathodischen Korrosionsschutz-Fernwirkung festzustellen. Auch nickelhaltiges Kobalt kann mit gutem Erfolg als Haftvermittlungsschicht verwendet werden.

Das Metall bzw. die Metallegierungen sind bereits als nicht völlig geschlossene, noch porenhaltige Schicht, d.h. als sogenannte metallische Haftvermittler, vorzugsweise in einer Schichtdicke von $\leq 1 \mu\text{m}$ voll wirksam und bewirken neben der Korrosionsschutzerhöhung auch bei höheren Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ haftfeste Galvano-Aluminium-Überzüge. Sie sind bereits in Angström-Schichtstärken, d.h. in Form sogenannter Bekeimungsschichten, elektrochemisch voll wirksam.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Metallbeschichtungen auf Eisenwerkstoffen. Erfindungsgemäß wird auf einer Oberfläche eines Eisenwerkstoffes eine Haftvermittlungsschicht aus Kobalt oder einer Kobaltlegierung aufgetragen, auf welcher nachfolgend Galvano-Aluminium abgeschieden ist.

31.00.01

3112919

•4•

-3-

VPA 81 P 8510 DE

Metallbeschichtete Eisenwerkstoffe gemäß der Erfindung werden insbesondere als korrosionsfeste Oberflächen beispielsweise in der Elektrotechnik, im Automobilbau, in der Petrochemie sowie Luft- und Raumfahrt verwendet.

5

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels und der Figur näher erläutert.

- 20 Stück unlegierte Stahldrähte, ca. 1 mm stark und ca.
10 200 mm lang, werden in einem Kathodenrahmen der Größe
150 x 250 mm befestigt. Vorbehandelt werden die Drähte -
wie üblich - durch Tauchen in konzentrierte Salzsäure
und durch kathodisches und anodisches Entfetten in
einem cyanidischen Bad. Danach werden die Drähte in
15 Fließwasser gespült und z.B. wie folgt in einem
Kobaltbad beschichtet.

- 200 g/l Kobaltammonsulfat
30 g/l Ammonacetat
20 2 g/l Essigsäure
3 g/l Formaldehyd
0,2 g/l Cadmiumsulfat
Badtemperatur 25°C
Stromdichte 2 A/dm²
25 Abscheidungszeit 2 1/2 min
Kobaltschicht 1 µm

- Nach dem Beschichten mit Kobalt werden die Drähte mit
Wasser gespült und mit einem Dewatering-fluid ent-
30 wässert. Dann werden die Drähte in einer Apparatur -
wie in der Patentschrift 25 37 256 beschrieben - z.B.
wie folgt aluminiert:

31.03.81

3112919

-5-

-4- VPA

81 P 8510 DE

Al-Elektrolyt $\text{Na}[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6]\text{F}$. 3 mol Toluol

Elektrolyttemperatur 90 - 100°C

Kathoden/Anodenabstand ca. 7 cm

Kathodenbewegung ca. 10 cm/sec

5

Abscheidungsfrequenz 40 Hz

Taktzeit kathodisch/anodisch 4:1

mittlere Stromdichte 2 A/dm²

Abscheidungszeit ca. 1/2 h

Al-Schichtdicke 12 /um

10

Zuletzt werden alle aluminierten Muster nach einem der bekannten Verfahren chromatiert (Aluminium-Zentrale e.V., Düsseldorf, Chromatieren und Phosphatisieren von Aluminium, Merkblatt O₂).

15

Korrosionsprüfung:

Die aluminierten und chromatierten Stahlteile wurden zur Beurteilung des Korrosionsschutzes nach DIN 50 021 (Salz-Sprüh-Nebelprüfung) > 1000 h geprüft. Hierbei zeigte sich, daß das Aluminium an manchen Stellen korrodierte, das Eisenblech selbst jedoch nicht.

20
25 Die Figur zeigt ein Eisenband 1, das mit einer 1 /um starken Kobaltschicht 2 und einer 12 /um dicken Galvano-Aluminium-Schicht 3 beschichtet ist.

4 Patentansprüche

1 Figur

·6·
Leerseite

1.03.81

3112919

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3112919
C 25 D 5/36
31. März 1981
7. Oktober 1982

1/1

81 P 8510 DE

7.

